

## PROCESS FOR PURIFYING HYDROGEN

**Patent number:** JP62108701  
**Publication date:** 1987-05-20  
**Inventor:** NAKAMURA YASUSHI; others: 02  
**Applicant:** NIPPON STEEL CORP; others: 01  
**Classification:**  
- international: C01B3/00; F17C11/00  
- european:  
**Application number:** JP19850248728 19851108  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP62108701

**PURPOSE:** To obtain hydrogen having high purity at high efficiency even if the capacity of a vessel for contg. hydrogen occluding alloy is large by discharging quickly gaseous hydrogen occluded in hydrogen occluding alloy without heating the alloy, then heating partly the alloy and heating further the whole part of the alloy.

**CONSTITUTION:** After occluding hydrogen in hydrogen occluding alloy packed in a vessel, gaseous hydrogen contg. impurities is discharged quickly without heating the alloy. Then, hydrogen occluding alloy at a part apart from a hydrogen discharging pipe of the hydrogen occluding alloy layer in the vessel is heated locally and the inside of the vessel is washed with liberated hydrogen having high purity. Thereafter, the whole body of the alloy is heated to liberated hydrogen of high purity. It is also possible to purge the gas contg. impurities contained in the voids of the hydrogen occluding alloy powder effectively and to obtain hydrogen of high purity effectively by heating then the whole body of the alloy by providing the hydrogen discharging pipe to the space at the top of the vessel where the hydrogen occluding alloy is not contained.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-108701

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 3/00  
F 17 C 11/00

識別記号

庁内整理番号

A-6526-4G  
A-8407-3E

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素精製方法

⑮ 特 願 昭60-248728

⑯ 出 願 昭60(1985)11月8日

⑰ 発 明 者 中 村 泰 川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究  
所内  
⑱ 発 明 者 鈴 木 良 一 川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究  
所内  
⑲ 発 明 者 馬 越 剛 二 川崎市中原区中丸子1280 東横化学株式会社内  
⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
㉑ 出 願 人 東横化学株式会社 川崎市中原区中丸子1280番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 茶野木 立夫

明 細 書

1. 発明の名称

水素精製方法

2. 特許請求の範囲

1 容器内に充填した水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた後、不純物を含んだ水素ガスを、水素吸蔵合金を加熱せずに迅速に排出し、ついで容器内の水素吸蔵合金層の水素放出管から離れた個所の水素吸蔵合金を、部分的に加熱して、放出される高純度水素によつて容器内を洗浄し、その後水素吸蔵合金全体を加熱することによつて、高純度水素を取り出すことを特徴とする水素精製方法。

2 容器内上部の水素吸蔵合金が充填されていない空間部分に、水素放出管を設けたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水素吸蔵合金を用いた水素の精製方法に関する。

(従来の技術)

近年、水素ガスを精製する方法として、水素吸蔵合金を用いた方法が注目され、実用化されるようになって来た。この方法は、水素吸蔵合金を充填した容器内に水素を導入して吸蔵させ、その後容器内空間部に存在する不純物を含んだガスを放出し、その後引き続き水素を放出することにより、次第に高純化された水素を取り出すものである。

この方法は11th IECEC(11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1977), P. 920 および12th IECEC P. 981 において報告されており、さらにこの原理を利用した水素精製方法、同装置に関する開発研究が進められ、その成果として、特公昭59-53201号、特公昭59-53202号、特開昭55-154304号、特開昭57-156304号、特開昭60-51606号公報がある。

これらは、精製原理としては、IECECに報告されたものと同じであるが、水素吸蔵時に発生する熱を水素放出用に利用したり、あるいは水素吸蔵後の空間部分に存在する不純物を含んだガスの放出を、複数回の減圧操作で行なつて精製効率を上げたり、あるいは水素吸蔵合金の触媒作用を利用して、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $NO$ 等の不純ガスを、水、水蒸気、 $CH_4$ 、 $NH_3$ 等に変換し、後脱水剤で脱水し、次いで水素ガスを別の水素吸蔵合金に吸蔵させ、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $Ar$ 及び $NH_3$ 等を遊離させることによつて、極めて高純度の水素を効率良く得んとしている。

特開昭55-154304号、特開昭57-156304号公報に示されたように、ただ単に水素吸蔵合金を充填した容器内に水素を導入して吸蔵させ、その後容器内に存在する不純物を含んだガスを放出し、引き続いて水素を放出することにより、純化された水素を取り出す方法では、20~30%以上の水素を捨てないと99.9999以上の高純度水素が得られない。

つて、高純度水素を取り出すことにより、損失分を極力少量に抑えて高純度水素を効率良く得られるようにしたものである。

また、前記水素放出管を、容器内上部の水素吸蔵合金が充填されていない空間部分に設けることによつて、まず容器上部空間部分の不純物を含んだガスを優先的に放出し、ついで水素放出管から離れた個所の水素吸蔵合金を加熱して、放出される高純度水素によつて、水素吸蔵合金粉末の空隙部分に存在する不純物を含んだガスを効率的に洗浄してから、水素吸蔵合金全体を加熱することによつて、高純度水素を効率良く得られるようにしたものである。

#### (作用)

本発明は、水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた後、不純物を含んだ水素ガスを、同合金を加熱せずに迅速に排出することにより、不純物ガスが排出されるとともに、一部合金から水素が解離・放出されることにより、合金温度が低下して水素の解離を抑えて、不純物ガスが効率良く放出される。

これを解決するために、複数回の減圧操作で不純物を含んだガスを除去し、効率良く高純度水素を得る方法が開発されている。しかしながら、水素解離平衡圧力まで下げる減圧操作を、複数回繰返して高純度水素を得る方法は、まだ5%程度の水素を捨てる必要があり、さらに操作上容器が小型の場合には、比較的問題が無いが、大型化した場合には面倒になり、なお不満足であつた。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は容器が大型化しても高純度の水素を、さらに効率良く得ることを目的に種々実験検討し、これを解決した水素精製方法である。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は容器内に充填した水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた後、不純物を含んだ水素ガスを同合金を加熱せずに迅速に水素放出管から放出し、ついで容器内の水素吸蔵合金層の水素取り出し口から離れた個所の水素吸蔵合金を、部分的に加熱して放出される高純度水素によつて、容器内を洗浄してから、水素吸蔵合金全体を加熱することによ

次に残存するわずかな不純物ガスは、水素吸蔵合金層の下部に設けられた加熱装置により、下層の合金が加熱されて水素が放出され、合金層下部から水素出口である水素放出管へ向つて流れることにより、高効率で洗浄・除去される。その後水素吸蔵合金全体を加熱して、高純度水素を得ることができる。

#### (実施例)

##### 実施例1

第1図は本発明のための容器の一例を示したものである。1は円筒状の水素貯蔵容器で、数 $\mu m$ の孔径をもつ金属焼結体の水素放出管2が、空間部分7に設置されており、水素吸蔵合金を部分的に加熱冷却する部分加熱冷却管3が、水素放出管から離れた容器下部に設置されている。

容器内径は380mm $\phi$ 、長さは2000mm、容器内容積は約200L、この内部にFe-Ti系の水素吸蔵合金粉末4が約500Kg充填され、水素吸蔵合金の加熱冷却用に加熱冷却管5が設置され、また、水素放出管と同様金属焼結体の水素導入管6が同

合金層内に設けられている。

99.99%の水素が水素導入管6を通して容器内に導入され、水素吸蔵合金に吸蔵されるが、この時加熱冷却管内には約30℃の冷却水が循環され、水素吸蔵を促進させる。なお、この時部分加熱冷却管3にも冷却水を通すと幾分加熱速度を向上できる。このようにして容器内に85m<sup>3</sup>の水素が貯蔵される。

高純度水素を取り出す時には、まず、水素吸蔵合金を加熱せずに、約1.5m<sup>3</sup>の水素を迅速に放出させ、容器空間部分に減縮されている不純物ガス成分を効率良くパージすると同時に、合金から水素を一部解離させ、この解離熱で合金温度を低下させることにより水素放出を抑制させ、不純物ガス成分の放出を効率良くする。

次に部分加熱管3に約70℃の熱媒を流して、水素吸蔵合金の一部を加熱し、放出される高純度水素によつて、容器下部より上部に向つて容器内を効率良く洗浄する。要求される所定の純度の水素が、水素放出管より放出された後、部分加熱冷

取り出すことができる。

#### 実施例2

第2図は本発明のための容器の内部構造の一例を示すものである。容器1は水素吸蔵合金を加熱冷却するための熱媒が流れるジャケットで覆われており、このジャケットは、水素吸蔵合金の下部を部分的に加熱冷却する部分加熱冷却管3と、大部分の合金を加熱冷却する加熱冷却管5とに分割され、容器内部に水素吸蔵合金粉末4が約50kg充填されている。この容器を用いて、まず99.99%の水素を水素導入・放出管8を通して水素を貯蔵させる。

水素を取り出す時には、まず合金を加熱せずに、約0.15m<sup>3</sup>の水素を放出させ、次に部分加熱冷却管3に約70℃の熱媒を流して水素吸蔵合金を加熱し、放出される高純度水素によつて容器内部を効率良く洗浄する。

要求される所定の純度の水素が放出管から放出された後、部分加熱冷却管3及び加熱冷却管5に約70℃の熱媒を流し、水素吸蔵合金を全体的に

却管3及び加熱冷却管5に、約70℃の熱媒を流し、水素吸蔵合金を全体的に加熱して高純度水素を得る。

高感度のガスクロマトグラフー質量分析計で、不純物であるN<sub>2</sub>、Ar、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>を分析して、水素の純度を調べた結果を第3図の曲線Aに示したが、99.99999%の純度に到達するまでの放出量は、約3.0m<sup>3</sup>であり、その割合は全体の約3.5%であつた。

比較のために第5図に示した従来の容器1によつて、水素を貯蔵させた後水素吸蔵合金4を加熱せずに水素導入・放出管8を通して約1.5m<sup>3</sup>の水素を放出させ、次に加熱冷却管5に約70℃の熱媒を流して水素吸蔵合金を加熱し、水素放出を行なつた場合の水素放出量と純度の関係を第3図の曲線Bに示した。この場合99.99999%の純度に到達するまでの放出量は約15m<sup>3</sup>であり、その割合は全体の約18%であつた。

このように、本発明による水素精製方法によつて、非常に簡単な操作で高純度の水素を高収率で

加熱して高純度水素を得る。

高感度のガスクロマトグラフー質量分析計で不純物を分析して、水素の純度を調べた結果を、第4図の曲線Cに示したが、99.99999%の純度に到達するまでの放出量は、約0.28m<sup>3</sup>、その割合は全体の約3.3%であつた。

一方、比較のために同容器を用い、従来法と同じように、部分加熱冷却管3と、加熱冷却管5にて同時に加熱して放出させた場合の水素純度の変化を、曲線Dに示したが、99.99999%の純度に到達するまでの放出量は、約1.2m<sup>3</sup>であり、その割合は全体の約14%であつた。

以上のように、本発明による水素ガス精製方法は、非常に簡単な操作で極めて効率良く高純度の水素を得ることができる。

#### (発明の効果)

本発明は水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた後、不純物を含んだ水素ガスを効率良く排出し、さらに水素吸蔵合金粉末の空隙部に残存するわずかな不純物ガスを、水素吸蔵合金層の下部に設けた加

熱装置により、下層の合金が加熱されて放出される高純度水素によつて、高能率で洗浄・除去することにより、極めて損失分少なく抑えて、高純度の水素を取り出すことが出来、従つて極めて安価に、また簡便に高純度水素を製造できる。

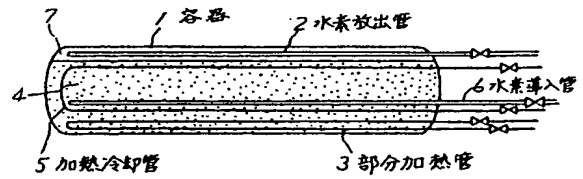
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の容器の構造の一例を示す説明図、第3図、第4図は本発明による水素精製方法によつて得られた試験結果の図表、第5図は従来容器の構成の説明図である。

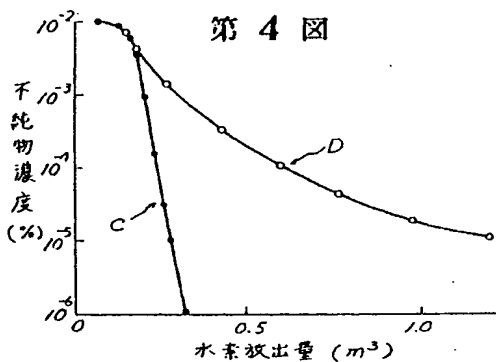
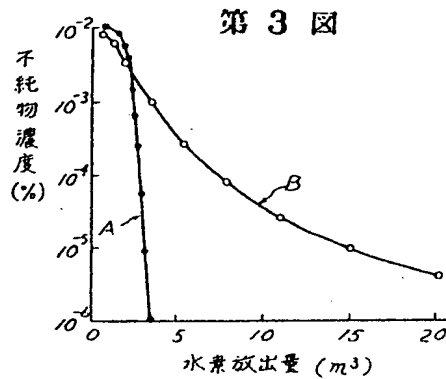
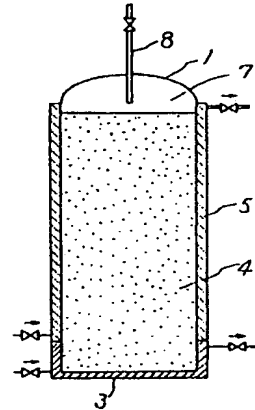
- |             |              |
|-------------|--------------|
| 1 … 水素貯蔵容器  | 2 … 水素放出管    |
| 3 … 部分加熱冷却管 | 4 … 水素吸蔵合金粉末 |
| 5 … 加熱冷却管   | 6 … 水素導入管    |
| 7 … 容器空間部分  | 8 … 水素導入・放出管 |

代理人 井理士 茶 野 木 立 夫

第 1 図



第 2 図



第 5 図

